



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C03C 4/12, 3/095, 3/068, 3/062, 3/155, 3/15, 3/12, H01S 3/17</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/23392</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月27日(27.04.00)</p>																		
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05764</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月19日(19.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/298625</td> <td>1998年10月20日(20.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/51452</td> <td>1999年2月26日(26.02.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/120526</td> <td>1999年4月27日(27.04.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/250654</td> <td>1999年9月3日(03.09.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/287354</td> <td>1999年10月7日(07.10.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/292796</td> <td>1999年10月14日(14.10.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)(JP/JP) 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 杉本直樹(SUGIMOTO, Naoki)(JP/JP) 黒岩 裕(KUROIWA, Yutaka)(JP/JP) 伊藤節郎(ITO, Setsuro)(JP/JP) 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)</p>		特願平10/298625	1998年10月20日(20.10.98)	JP	特願平11/51452	1999年2月26日(26.02.99)	JP	特願平11/120526	1999年4月27日(27.04.99)	JP	特願平11/250654	1999年9月3日(03.09.99)	JP	特願平11/287354	1999年10月7日(07.10.99)	JP	特願平11/292796	1999年10月14日(14.10.99)	JP	<p>田部勢津久(TANABE, Setsuhisa)(JP/JP) 〒612-0029 京都府京都市伏見区深草西蒲町3-89 シャトー深草1st 20A Kyoto, (JP)</p> <p>花田禎一(HANADA, Teiichi)(JP/JP) 〒666-0145 兵庫県川西市けやき坂2-29-3 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/298625	1998年10月20日(20.10.98)	JP																		
特願平11/51452	1999年2月26日(26.02.99)	JP																		
特願平11/120526	1999年4月27日(27.04.99)	JP																		
特願平11/250654	1999年9月3日(03.09.99)	JP																		
特願平11/287354	1999年10月7日(07.10.99)	JP																		
特願平11/292796	1999年10月14日(14.10.99)	JP																		
<p>(54)Title: LIGHT-AMPLIFYING GLASS, LIGHT-AMPLIFYING MEDIUM AND RESIN-COATED LIGHT-AMPLIFYING MEDIUM</p> <p>(54)発明の名称 光増幅ガラス、光増幅媒体および樹脂コート光増幅媒体</p> <div data-bbox="475 1283 1027 1623"> <p>A...LIGHT - EMITTING STRENGTH B...WAVE LENGTH (NM) C...EXAMPLE 1 D...QUARTZ - BASED GLASS</p> </div> <p>(57) Abstract A light-amplifying glass comprising a matrix glass and, added thereto, 0.01 to 10 wt % of Er, characterized in that said matrix glass substantially comprises 20 to 80 % of Bi₂O₃, 0 to 74.8 % of B₂O₃, 0 to 79.99 % of SiO₂, 0.01 to 10 % of CeO₂, 0 to 50 % of Li₂O, 0 to 50 % of TiO₂, 0 to 50 % of ZrO₂, 0 to 50 % of SnO₂, 0 to 30 % of WO₃, 0 to 30 % of TeO₂, 0 to 30 % of Ga₂O₃, 0 to 10 % of Al₂O₃, all percentages being based on molar amounts, with the proviso that it contains at least one of B₂O₃ and SiO₂.</p>																				

(57)要約

マトリクスガラスに0.01~1.0重量%のE_rを添加した光増幅ガラスであ
って、該マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、20~80のBi₂O₃
、0~74.89のB₂O₃、0~79.99のSiO₂、0.01~1.0のC
eO₂、0~50のLi₂O、0~50のTiO₂、0~50のZrO₂、0~
50のSnO₂、0~30のWO₃、0~30のTeO₂、0~30のGa₂O
₃、0~1.0のAl₂O₃、からなり、かつ、B₂O₃およびSiO₂の内の少
なくともいずれか一方を含有することを特徴とする光増幅ガラス。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LJ リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MN モンゴリア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

光増幅ガラス、光増幅媒体および樹脂コート光増幅媒体

技術分野

本発明は、光増幅ガラス、光増幅媒体および樹脂コート光増幅媒体に関する。特に、 $1.45 \sim 1.64 \mu\text{m}$ の波長の光に対し広帯域で増幅可能な光増幅ガラス、光増幅媒体および樹脂コート光増幅媒体に関する。

背景技術

光通信システムにおける光増幅器への応用を目的として、クラッドガラスと希土類元素が添加されたコアガラスとからなる光増幅媒体（光増幅ファイバ、光増幅導波路、等）の開発が進められている。特に、前記希土類元素がEr（エルビウム）である光増幅媒体が盛んに開発されている。

一方、将来見込まれる通信サービスの多様化に対応するために、伝送容量の拡大を図る波長多重光通信方式（WDM）が提案されている。WDMにおいては、波長多重チャンネル数が増加するほど伝送容量が大きくなる。そのため、 $1.45 \sim 1.64 \mu\text{m}$ の波長の光に対し、広帯域で増幅可能な光増幅媒体が求められている。

従来知られているEr添加石英系ガラスファイバの場合、 $1.45 \sim 1.64 \mu\text{m}$ の波長の光に対し利得が得られる波長幅は狭く、 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 程度である。その結果、波長多重チャンネル数は $30 \sim 40$ チャンネル程度に限られる。

より大きな波長幅を得るために、利得スペクトルが異なる光増幅媒体を直列に配置することによって広帯域で増幅可能とした光増幅器が提案されている。しかしこの光増幅器には、構造が煩雑になったり、波長域の中心付近に増幅できない領域が存在したりする問題があった。

また、特開平8-110535には、Erが添加された酸化テルライド系ガラスをコアガラスとする光増幅媒体が開示されている。たとえば、 TeO_2 （75モル%）、 ZnO （13モル%）、 Na_2O （3モル%）、 Bi_2O_3 （4モル%）および P_2O_5 （5モル%）からなるガラスにErを 1000 ppm 添加したコアガラスを有する光増幅ガラスファイバにおいて、 1530 nm から 1600 nm までの 70 nm 幅で利得がフラットになった、とされている（4頁右欄15

～30行)。

しかし、酸化テルライド系ガラスのガラス転移点は低いおそれがある。たとえば、Optical Materials 3 (1994) 193のTable 5およびTable 6には各種酸化テルライド系ガラスのガラス転移点が表示されているが、その最大値は343℃、最小値は294℃である。このようにガラス転移点が低いと、光増幅のための励起光として強度の大きいレーザー光を使用するとガラスが熱的に損傷するおそれがある。

本発明は、1.45～1.64 μm の波長の光に対し利得が得られる波長幅が広く、かつ前記熱的損傷が起りにくい光増幅ガラスおよび光増幅媒体の提供を目的とする。

発明の開示

本発明は、マトリクスガラスに0.01～10重量%のErを添加した光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3	20～80、
B_2O_3	0～74.89、
SiO_2	0～79.99、
CeO_2	0.01～10、
Li_2O	0～50、
TiO_2	0～50、
ZrO_2	0～50、
SnO_2	0～50、
WO_3	0～30、
TeO_2	0～30、
Ga_2O_3	0～30、
Al_2O_3	0～10、

からなり、かつ、該マトリクスガラスが B_2O_3 および SiO_2 の内の少なくともいずれか一方を含有することを特徴とする光増幅ガラスを提供する。

また、本発明は、コアガラスとクラッドガラスからなり、波長1.55 μm の光に対する該コアガラスと該クラッドガラスのそれぞれの屈折率 n_1 、 n_2 の間

に、

$$0.0005 \leq (n_1 - n_2) / n_1 \leq 0.1,$$

の関係が成り立っている光増幅媒体であって、

コアガラスが、マトリクスガラスにErが0.01重量%以上10重量%以下の範囲で添加されている光増幅ガラスであり、

該マトリクスガラスが、Bi₂O₃を20モル%以上80モル%以下の範囲で含有し、かつ、B₂O₃およびSiO₂の内の少なくともいずれか一方を含有し、かつ、CeO₂を0.01モル%以上10モル%以下の範囲で含有することを特徴とする光増幅媒体を提供する。

さらに、本発明は、前記光増幅媒体を樹脂により被覆したことを特徴とする樹脂コート光増幅媒体を提供する。

本発明の光増幅ガラスは、典型的には、1.45～1.64μmの波長の光に対し利得が得られる波長幅（以下この波長幅をΔλと記す。）が80nm以上である。また、そのガラス転移点は、典型的には360℃以上である。

図面の簡単な説明

図1、図2、図3および図4は本発明の光増幅ガラスと従来から知られている石英系ガラス（Er添加石英系ガラス）の発光スペクトルを示す図である。図5はEr³⁺イオンのエネルギー準位図である。図6は光増幅ガラスファイバの断面形状の一例を示す図である。図7は光増幅導波路の断面形状の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の光増幅ガラスは、マトリクスガラスにErが添加されたものであり、Erの⁴I_{13/2}準位から⁴I_{15/2}準位への誘導放出遷移を利用する。図5はEr³⁺イオンのエネルギー準位図であり、上準位⁴I_{13/2}準位から下準位⁴I_{15/2}準位への遷移により発光することを示している。

Erを含有する本発明の光増幅ガラスを光増幅器として使用する場合、通常は励起光および信号光としてレーザー光が使用され、前記信号光はErの⁴I_{13/2}準位から⁴I_{15/2}準位への誘導放出遷移を利用して増幅される。

本発明の光増幅ガラスは、Δλが80nm以上であることが好ましい。より好

ましくは90 nm以上、さらに好ましくは100 nm以上、特に好ましくは110 nm以上である。

本発明の光増幅ガラスが、 $\Delta\lambda$ が10～30 nm程度であるEr添加石英系ガラスに比べより広い波長範囲で発光するのは、以下の理由によるものと推定される。すなわち、本発明の光増幅ガラスには重元素イオンであるBiイオンが高濃度で含有されているため、ガラス中の光-電場相互作用が大きい。そのためシュタルク効果により $^4I_{13/2}$ 準位や $^4I_{15/2}$ 準位等のErのエネルギー準位の幅が広がっており、より広い波長範囲で発光する。

本発明の光増幅ガラスのガラス転移点は360℃以上であることが好ましい。その理由は、光増幅のための励起光として強度の大きいレーザー光を使用するとガラスの温度が局所的に高くなり、ガラス転移点が360℃未満では、ガラスが熱的に損傷し、その結果光損失が増加して光増幅が不十分となるおそれがあるからである。より好ましくは380℃以上、特に好ましくは400℃以上、最も好ましくは410℃以上である。

光増幅を目的としてマトリクスガラスに添加されるErは、コアガラスとクラッドガラスとからなる光増幅媒体（光増幅ファイバ、光増幅導波路、等）が長い場合は少なく、光増幅媒体が短い場合は多くされる。

本発明における前記Er添加量は0.01～10重量%である。0.01重量%未満では、光増幅が不十分である、特に光増幅率が低下する。好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.2重量%である。10重量%超では、ガラス化が困難になる、または、濃度消光が起こり光増幅が不十分となる、特に光増幅率が不十分となる。好ましくは8重量%以下、より好ましくは6重量%以下である。なお、Erの添加量は、マトリクスガラスを100重量%として表示する。また、「光増幅が不十分である。」とは、光増幅率が不十分であること、または利得が得られる波長幅が不十分であることをいう。

次に、マトリクスガラスの成分についてモル%を単に%と表示して説明する。

Bi_2O_3 は必須成分である。その含有量が20%未満では光増幅が不十分になる。好ましくは25%以上、より好ましくは30%以上である。80%超では、ガラス化が困難になる、または、ファイバ加工等の成形時（以下単に成形時と

いう。)に失透する、または、ガラス転移点が低くなりすぎる。好ましくは70%以下、より好ましくは65%以下、特に好ましくは60%以下である。

ここでいう失透とは結晶析出の顕著なものであり、ファイバ加工時にファイバ切れを起したり、光増幅ガラスファイバとしての使用時にファイバ破壊を起したりするものである。

B_2O_3 および SiO_2 はネットワークフォーマであり、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、少なくともいずれか一方を含有しなければならない。この場合、 B_2O_3 のみを含有し SiO_2 を含有しなくてもよいし、 SiO_2 のみを含有し B_2O_3 を含有しなくてもよいし、 B_2O_3 および SiO_2 の両者を含有してもよい。 B_2O_3 および SiO_2 のいずれをも含有しないと、ガラス化が困難になる。なお、 SiO_2 はガラス作製時の結晶析出を抑制して B_2O_3 含有量を高くする効果も有する。

B_2O_3 および SiO_2 の含有量の合計は、5～74.89%の範囲にあることが好ましい。5%未満では、ガラス化が困難になるおそれがある、または、光増幅が不十分になるおそれがある、または、成形時に失透するおそれがある。より好ましくは10%以上、特に好ましくは15%以上である。74.89%超では、光増幅が不十分となるおそれがある。より好ましくは74.79%以下、さらに好ましくは63%以下、特に好ましくは60%以下、最も好ましくは55%以下である。

B_2O_3 を含有する場合、その含有量の上限は74.89%である。74.89%超では光増幅が不十分になる。好ましくは74.79%以下、より好ましくは69%以下である。

また、 B_2O_3 を含有する場合、その含有量は15%以上であることが好ましい。15%未満ではガラス化が困難になるおそれがある。より好ましくは20%以上、特に好ましくは24%以上である。

また、 SiO_2 の含有量が15%以上の場合、 B_2O_3 の含有量は14.99%以下であることが好ましい。14.99%超では光増幅が不十分になるおそれがある。より好ましくは10%以下である。

SiO_2 を含有する場合、その含有量の上限は79.99%である。79.9

9%超では光増幅が不十分になる。好ましくは74.89%以下、より好ましくは74.79%以下、さらに好ましくは70%以下、特に好ましくは60%以下、最も好ましくは50%以下である。

また、 B_2O_3 の含有量が14.99%以下の場合、 SiO_2 の含有量は15%以上であることが好ましい。15%未満ではガラス化が困難になるおそれがある。より好ましくは20%以上、特に好ましくは30%以上である。

CeO_2 は、ガラス組成中の Bi_2O_3 がガラス溶融中に還元して金属ビスマスとして析出しガラスの透明性を低下させることを抑制する効果を有し、必須である。 CeO_2 の含有量が0.01%未満では、その効果が不十分となる。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.15%以上である。10%超ではガラス化が困難になる。好ましくは5%以下、より好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

Li_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 および SnO_2 はいずれも必須ではないが、ガラス成形時の失透を抑制して Bi_2O_3 の含有量を高くするために、それぞれ50%までの範囲で含有してもよい。

SiO_2 、 Li_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 および SnO_2 はいずれも必須ではないが、これらからなる群から選ばれる1種以上を合計で50%まで含有してもよい。50%超では光増幅が不十分になるおそれがある。

WO_3 は必須ではないが、 $\Delta\lambda$ を大きくするために30%まで含有してもよい。その含有量が30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは20%以下、特に好ましくは15%以下である。

TeO_2 も必須ではないが、 $\Delta\lambda$ を大きくするために30%まで含有してもよい。その含有量が30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは20%以下、特に好ましくは17%以下である。

Ga_2O_3 も必須ではないが、 $\Delta\lambda$ を大きくするために、または成形時の失透を抑制するために、30%まで含有してもよい。その含有量が30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは20%以下、特に好ましくは17%以下である。 Ga_2O_3 を含有する場合はその含有量は0.1%以上であることが好ましい。より好ましくは2%以上である。

WO_3 、 TeO_2 および Ga_2O_3 の含有量の合計は0.1～30%であることが好ましい。0.1%未満では、 $\Delta\lambda$ が小さくなりすぎるおそれがある。より好ましくは1%以上、特に好ましくは2%以上、最も好ましくは4%以上である。30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは27%以下、特に好ましくは25%以下である。

Al_2O_3 は必須ではないが、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス化を容易にするために、または、成形時の失透を抑制するために10%まで含有してもよい。その含有量が10%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは9%以下、特に好ましくは8%以下である。 Al_2O_3 を含有する場合はその含有量は0.1%以上であることがより好ましい。さらに好ましくは1%以上、特に好ましくは5.1%以上、最も好ましくは6%以上である。

Ga_2O_3 および Al_2O_3 の少なくとも一方を含有し、それらの含有量の合計は2～30%であることが好ましい。2%未満では成形時にガラスが失透するおそれがある。より好ましくは4%以上、特に好ましくは7%以上である。30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは25%以下、特に好ましくは20%以下である。

本発明の光増幅ガラスは実質的に上記成分からなるが、上記成分以外の成分を合計で10%まで含有してもよい。たとえば、成形時の失透を抑制したり、ガラス化を容易にしたりするために、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 La_2O_3 、 ZnO 、 CdO 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 PbO 、などを含有してもよい。

本発明の光増幅ガラスの第1の好ましい態様においては、マトリクスガラスが実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3 20～70、

B_2O_3 0～14.99、

SiO_2 15～79.99、

CeO_2 0.01～10、

からなる。前記マトリクスガラスは、上記4成分以外の成分は合計で10モル%まで含有してもよい。

本発明の光増幅ガラスの第2の好ましい態様においては、マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3 30～80、

B_2O_3 15～69、

SiO_2 0～50、

CeO_2 0.01～10、

Li_2O 0～50、

TiO_2 0～50、

ZrO_2 0～50、

SnO_2 0～50、

からなり、前記マトリクスガラスにおける SiO_2 、 Li_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 および SnO_2 の含有量の合計が0モル%以上50モル%以下である。

第2の好ましい態様における、より好ましい態様2Aにおいては、マトリクスガラスは、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3 30～80、

B_2O_3 15～40、

SiO_2 0～50、

CeO_2 0.01～10、

Li_2O 0～50、

TiO_2 0～50、

ZrO_2 0～50、

SnO_2 0～50、

からなり、前記マトリクスガラスにおける SiO_2 、 Li_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 および SnO_2 の含有量の合計が2モル%以上50モル%以下である。

この「より好ましい態様2A」においては、 $\Delta\lambda$ が80nm以上であり、利得に対応する後述の発光強度ピーク値が6以上である、すなわち利得が大きい光増幅ガラスを提供できることに特徴がある。

第2の好ましい態様における、より好ましい他の態様2Bにおいては、マトリクスガラスは、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3	30～59、
B_2O_3	40超69以下、
SiO_2	0以上29.9未満、
CeO_2	0.01～10、
Li_2O	0以上29.9未満、
TiO_2	0以上29.9未満、
ZrO_2	0以上29.9未満、
SnO_2	0以上29.9未満、

からなり、前記マトリクスガラスにおける SiO_2 、 Li_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 および SnO_2 の含有量の合計が0モル%以上29.9モル%未満である。

この「より好ましい態様2B」においては、 $\Delta\lambda$ は90nm以上であり、発光強度ピーク値は5以上である $\Delta\lambda$ の大きな光増幅ガラスを提供できることに特徴がある。

第2の好ましい態様におけるマトリクスガラスは実質的に上記8成分からなり、これ以外の成分は合計で10モル%まで含有してもよい。この制限内であれば、たとえば、 MgO 、 ZnO 、 BaO 、 Al_2O_3 を合計で10重量%まで添加してもよい。ここでは、上記8成分の含有量の合計を100重量%とする。

本発明の光増幅ガラスの第3の好ましい態様においては、マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3	25～70、
B_2O_3	0～74.89、
SiO_2	0～74.89、
CeO_2	0.01～10、
WO_3	0～30、
TeO_2	0～30、
Ga_2O_3	0～30、

からなり、前記マトリクスガラスにおいて、 B_2O_3 および SiO_2 の含有量の合計が5モル%以上74.89モル%以下、かつ、 WO_3 、 TeO_2 および Ga_2O_3 の含有量の合計が0.1モル%以上30モル%以下である。上記7成分以

外の成分は合計で5モル%まで含有してもよく、 MgO 、 BaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 がそのような成分として例示される。

本発明の光増幅ガラスの第4の好ましい態様においては、マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3	25~70、
B_2O_3	0~74.79、
SiO_2	0~74.79、
CeO_2	0.01~10、
WO_3	0~30、
TeO_2	0~30、
Ga_2O_3	0~30、
Al_2O_3	0.1~10、

からなり、前記マトリクスガラスにおいて、 B_2O_3 および SiO_2 の含有量の合計が5モル%以上74.79モル%以下、かつ、 WO_3 、 TeO_2 および Ga_2O_3 の含有量の合計が0.1モル%以上30モル%以下である。上記8成分以外の成分は合計で5モル%まで含有してもよい。たとえば、ガラス作製時の結晶化を抑制しガラス形成をより容易にするために、 MgO 、 BaO 、 ZnO などを含有してもよい。

本発明の光増幅ガラスの第3または第4の好ましい態様においてはBiイオンの他に、やはり重元素イオンであるWイオン、Teイオン、Gaイオンの内の少なくとも1種が含まれている。そのためにガラス中の光-電場相互作用がより大きくなり、その結果、本質的にブロードな遷移である電気双極子遷移の寄与がより大きくなり、より広い波長範囲で発光する可能性が高い。

本発明の光増幅ガラスの作製法については特に制限はない。たとえば、原料を混合し、白金ルツボ、アルミナルツボ、石英ルツボやイリジウムルツボ中に入れて800~1300℃で空気中で溶融し、得られた融液（溶融ガラス）を所定のモールドにキャストする溶融法によって本発明の光増幅ガラスを作製できる。また、溶融法以外の方法、たとえばゾルゲル法や気相蒸着法などにより本発明の光増幅ガラスを作製してもよい。

次に、本発明の光増幅媒体および樹脂コート光増幅媒体について説明する。

本発明の光増幅媒体はコアガラスとそれを覆うクラッドガラスとからなり、たとえば、ガラスファイバ、導波路、等の形態をとる。その断面形状は、単一モード用光増幅ガラスファイバとして使用する場合は通常は円形であり、単一モード用光増幅導波路として使用する場合は通常は正方形である。

図6は光増幅ガラスファイバの断面形状の例であり、図7は光増幅導波路の断面形状の例である。いずれにおいてもコアガラス1はクラッドガラス2によって覆われている。

光増幅ガラスファイバにおけるコアガラス1の直径（以下この直径を d_1 と記す。）は $1 \sim 12 \mu\text{m}$ 、クラッドガラス2の直径（以下この直径を d_2 と記す。）は $40 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがそれぞれ好ましい。

d_1 が $1 \mu\text{m}$ 未満では、 d_1/d_2 が小さくなりすぎファイバ化が困難になるおそれがある。より好ましくは $1.2 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上である。 d_1 が $12 \mu\text{m}$ 超では、 $1.45 \sim 1.64 \mu\text{m}$ の波長の光が単一モードで伝播できなくなるおそれがある。好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $9 \mu\text{m}$ 以下である。

d_2 が $40 \mu\text{m}$ 未満では、ファイバ化または取り扱いが困難になるおそれがある。好ましくは $45 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $80 \mu\text{m}$ 以上である。 d_2 が $200 \mu\text{m}$ 超ではガラスファイバが曲がりにくくなるおそれがある、または取り扱いはくくなるおそれがある。より好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下である。なお、 d_2 は、通信用光ファイバの規格に適合した $122 \sim 128 \mu\text{m}$ の範囲にあることが特に好ましい。

光増幅導波路のコアガラス1の辺長 D_1 は $1 \sim 12 \mu\text{m}$ 、クラッドガラス2の辺長 D_2 は $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがそれぞれ好ましい。

D_1 が $1 \mu\text{m}$ 未満では、 D_1/D_2 が小さくなりすぎ、導波路作製が困難になるおそれがある、または、光ファイバ等他の光部品との接続が困難になるおそれがある。好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上である。 D_1 が $12 \mu\text{m}$ 超では、 $1.45 \sim 1.64 \mu\text{m}$ の波長の光が単一モードで伝播できなくなるおそれがある。好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。

D_2 が $20\mu\text{m}$ 未満では、導波路の作製または取り扱いが困難になるおそれがある。好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上である。 D_2 が $200\mu\text{m}$ 超では D_1/D_2 が小さくなりすぎ導波路作製が困難になるおそれがある。より好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下である。

本発明の光増幅媒体においては、波長 $1.55\mu\text{m}$ の光に対するコアガラスの屈折率 n_1 と波長 $1.55\mu\text{m}$ の光に対するクラッドガラスの屈折率 n_2 との間には次式で表わされる関係が成立する。

$$0.0005 \leq (n_1 - n_2) / n_1 \leq 0.1$$

$(n_1 - n_2) / n_1$ (以下 $\Delta n / n$ と記す。)が 0.0005 未満では光をコアガラス内に閉じ込めることが困難になる。好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.003 以上である。 0.1 超では光増幅媒体内を単一モードで光が伝播することが困難になる。好ましくは 0.08 以下、より好ましくは 0.05 以下である。

コアガラス断面の屈折率分布は必ずしも均一分布である必要はなく、所望の導波特性を得るために、均一分布ではない分布としてもよい。この場合の前記 n_1 はコアガラス断面内の屈折率の最大値である。

コアガラスのガラス転移点は 360°C 以上であることが好ましい。その理由は、光増幅のための励起光として強度の大きいレーザー光を使用するとコアガラスの温度が局所的に高くなり、ガラス転移点が 360°C 未満では、コアガラスが熱的に損傷し、その結果光損失が増加して光増幅が不十分となるおそれがあるからである。より好ましくは 380°C 以上、さらに好ましくは 400°C 以上、特に好ましくは 410°C 以上である。

コアガラスは、マトリクスガラスに E_r が添加されている光増幅ガラスであり、その E_r 添加量は $0.01 \sim 10$ 重量%である。 0.01 重量%未満では光増幅が不十分である、特に光増幅率が低下する。好ましくは 0.1 重量%以上、より好ましくは 0.2 重量%以上である。 10 重量%超ではガラス化が困難になる、または濃度消光が起こり光増幅が不十分となる、特に光増幅率が不十分となる。好ましくは 8 重量%以下、より好ましくは 6 重量%以下である。

コアガラス中の E_r の濃度分布は均一でもよいが、励起光の強度の大きい部分

を E_r の励起に効率的に利用するためにコアガラス中央部の E_r 濃度が高くなるような分布としてもよい。

前記マトリクスガラスとクラッドガラスの組成は、 n_1 と n_2 の間の前記関係を満たすように決められるものであるが、両者の組成はほとんど同じとすることが好ましい。なお、両者の組成が全く同一であると n_1 と n_2 の間の前記関係が成立しないので、両者の組成は異なったものにしなければならない。

前記マトリクスガラスは、 Bi_2O_3 を20～80モル%の範囲で含有する。20モル%未満では所望の光増幅、すなわち所望の広帯域増幅特性が得られない。好ましくは25%以上、より好ましくは30モル%以上、特に好ましくは38%以上である。80モル%超ではガラス化が困難になる、または成形時に失透する、またはガラス転移点が低くなりすぎる。好ましくは70モル%以下、より好ましくは65モル%以下、特に好ましくは60モル%以下である。

また、マトリクスガラスは B_2O_3 および SiO_2 の少なくともいずれか一方を含有する。この場合、 B_2O_3 のみを含有し SiO_2 を含有しなくてもよいし、 SiO_2 のみを含有し B_2O_3 を含有しなくてもよいし、 B_2O_3 および SiO_2 の両者を含有してもよい。 B_2O_3 および SiO_2 のいずれも含有しないとガラス化が困難になる。

また、マトリクスガラスは、 CeO_2 を0.01モル%以上10モル%以下の範囲で含有する。 CeO_2 は、ガラス組成中の Bi_2O_3 がガラス溶融中に還元して金属ビスマスとして析出しガラスの透明性を低下させることを抑制する効果を有する。 CeO_2 の含有量が0.01%未満では、その効果が不十分となる。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.15%以上である。10%超ではガラス化が困難になる。好ましくは5%以下、より好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

前記コアガラスは本発明の光増幅ガラスであることが好ましい。

次に、本発明の光増幅媒体におけるクラッドガラスについて説明する。

前記クラッドガラスは、必須ではないが Bi_2O_3 を25モル%以上80モル%以下の範囲で含有することが好ましい。25モル%未満では、コアガラスの Bi_2O_3 含有量を小さくしなければならなくなり光増幅が不十分になるおそれがある。

ある。好ましくは30モル%以上、より好ましくは38%以上である。80モル%超ではガラス化が困難になるおそれがある、または成形時に失透するおそれがある。好ましくは70モル%以下、より好ましくは65モル%以下、特に好ましくは60モル%以下である。

さらに、 B_2O_3 および SiO_2 の少なくともいずれか一方を含有することが好ましい。この場合、 B_2O_3 のみを含有し SiO_2 を含有しなくてもよいし、 SiO_2 のみを含有し B_2O_3 を含有しなくてもよいし、 B_2O_3 および SiO_2 の両者を含有してもよい。 B_2O_3 および SiO_2 のいずれも含有しないとガラス化が困難になるおそれがある。

前記クラッドガラスは、必須ではないが CeO_2 を0.01モル%以上10モル%以下の範囲で含有することがより好ましい。 CeO_2 は、ガラス組成中の Bi_2O_3 がガラス熔融中に還元して金属ビスマスとして析出しガラスの透明性を低下させることを抑制する効果を有する。 CeO_2 の含有量が0.01%未満では、その効果が不十分となるおそれがある。より好ましくは0.1%以上、特に好ましくは0.15%以上である。10%超ではガラス化が困難になるおそれがある。より好ましくは5%以下、特に好ましくは1%以下、最も好ましくは0.5%以下である。

前記クラッドガラスは、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3	20～80、
B_2O_3	0～74.89、
SiO_2	0～79.99、
CeO_2	0.01～10、
Li_2O	0～50、
TiO_2	0～50、
ZrO_2	0～50、
SnO_2	0～50、
WO_3	0～30、
TeO_2	0～30、
Ga_2O_3	0～30、

Al_2O_3 0～30、

からなることがより好ましい。さらに、 B_2O_3 と SiO_2 の含有量の合計は5モル%以上74.79モル%以下であることがより好ましい。特に好ましくは30モル%以上70モル%以下、最も好ましくは40モル%以上60モル%以下である。また、 Ga_2O_3 および Al_2O_3 の内の少なくとも一方を含有し、それらの含有量の合計が0.1モル%以上30モル%以下であることがより好ましい。特に好ましくは2モル%以上20モル%以下である。これら「より好ましい態様」においてはクラッドガラスは実質的に上記12成分からなるが、これ以外の成分を合計で10%以下の範囲で含有してもよい。たとえば、成形時の失透を抑制したり、ガラス化を容易にしたりするために、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CdO 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 PbO 、などを含有してもよい。

本発明の光増幅媒体におけるコアガラスおよびクラッドガラスの組成は、 n_1 と n_2 の間の前記関係を満たすだけでなく、両者の熱膨張係数を整合させるように決定されることが好ましい。

本発明の樹脂コート光増幅媒体は、破壊強度を高くするために本発明の光増幅媒体を樹脂により被覆したものである。

前記樹脂の厚さは2～400 μm の範囲にあることが好ましい。2 μm 未満では破壊強度を高くする効果が得られないおそれがある。より好ましくは3 μm 以上、特に好ましくは8 μm 以上である。400 μm 超では、一様な樹脂被覆が困難になるおそれがある。より好ましくは70 μm 以下である。

前記樹脂は、クラッドガラスとの密着性が良好であり、またクラッドガラスへの被覆が容易なものであれば特に限定されない。

なお、光のクラッドモード伝播を抑制するために、樹脂の屈折率はクラッドガラスの屈折率よりも大きいことが好ましく、また、1.45～1.64 μm の波長の光に対する樹脂の吸収係数が大きいことが好ましい。

また、前記樹脂のヤング率は1 MPa以上であることが好ましい。1 MPa未満では樹脂が損傷しやすくなり破壊強度が高くないおそれがある。より好ましくは4.9 MPa以上、特に好ましくは98 MPa以上である。

前記樹脂として、熱硬化性シリコン樹脂、UV硬化性シリコン樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂、などが挙げられる。

本発明の光増幅媒体は、たとえば次のようにして作製される。原料を混合し、白金ルツボ、アルミナルツボ、石英ルツボやイリジウムルツボ中に入れ、800～1300℃で空气中で熔融し、得られた融液を所定のモールドにキャストすることにより、コア用ガラスおよびクラッド用ガラスを作製する。

光増幅ガラスファイバを作製する場合は、次に、コア用ガラスとクラッド用ガラスを重ねて400～500℃で押出し成形し、コア／クラッド構造を有するプリフォームを作製する。

光増幅導波路を作製する場合は、前記コア用ガラスは直方体形状とし、このコア用ガラスと嵌合する穴を有するクラッド用ガラスにコアガラスを挿入してコア／クラッド構造を有するプリフォームを作製する。

このようにして得られたプリフォームを約500℃、たとえば450℃～550℃の電気炉中に入れて軟化させ、所望の寸法となるように制御しながら成形して、光増幅媒体を得る。

本発明の樹脂コート光増幅媒体は、たとえば、前記成形で得られた光増幅媒体にUV硬化性樹脂をコーティング後UV照射を行って作製する。また、前記成形で得られた光増幅媒体に熱硬化性樹脂をコーティング後50～200℃に加熱して作製してもよい。

本発明の光増幅媒体および本発明の樹脂コート光増幅媒体は光増幅器に好適に使用される。このような光増幅器として、WDM対応光増幅器、レーザー装置が例示される。

光増幅器はたとえば次のような構成を有する。信号光源は光アイソレータを介して合波用の光カップラに接続される。該光カップラには、また励起光源が接続される。該光カップラは光増幅ガラスファイバの一端に接続される。該光増幅ガラスファイバの他端は分波用の光カップラを介して光アイソレータに接続される。各部品は光ファイバにより接続される。

また、レーザー装置はたとえば次のような構成を有する。励起光源は光カップラに接続される。該光カップラには後述の狭帯域バンドパスフィルタを通過した

光も入力される。該光カップラは光増幅ガラスファイバの一端に接続される。該光増幅ガラスファイバの他端は光アイソレータに接続される。そして該光アイソレータを通過した光は狭帯域バンドパスフィルタに導かれ、前述のように再び前記光カップラに導かれる。すなわち、光カップラ、光増幅媒体、光アイソレータ、狭帯域バンドパスフィルタによってリング状の光共振器が形成されている。なお、各部品は光ファイバにより接続される。

以下に本発明の実施例を説明する。

表1～表6に本発明の光増幅ガラスの組成と特性を示す。

組成は、表のB i₂ O₃ からE rまでの欄に示されている。E rについては重量%で表示した添加量であり、他の成分についてはモル%で表示されている。

特性については、示差熱分析(DTA)により測定したガラス転移点(T_g、単位:℃)、発光強度ピーク値(I_p、任意単位)、利得が得られる波長幅(Δλ、単位:nm)、以下に説明する失透性(D)、を表示する。なお、T_g、I_p、Dについては一部の光増幅ガラスについてのみ測定または評価した。

失透性・・・光増幅ガラスをプリフォームに成形し、550℃でファイバ化する。得られたガラスファイバの表面を光学顕微鏡で観察し、結晶析出が認められない場合を○、結晶析出が若干認められる場合を△、によりそれぞれ表わす。

表1の例1～例5は本発明の光増幅ガラスの第1の好ましい態様の例である。図1は、例1の光増幅ガラス中のE r³⁺イオンの上準位⁴I_{13/2}準位から下準位⁴I_{15/2}準位への発光における発光強度、および従来から知られている石英系ガラス(E r添加石英系ガラス)中のE r³⁺イオンの同様の発光における発光強度の波長依存性を比較したものである。発光強度の単位は任意単位である。

図1において、発光強度が2.5以上の場合に利得が得られることがわかっている。利得が得られる波長範囲は、石英系ガラスの場合1520～1560nmであり、そのΔλは40nmである。これに対し、例1の光増幅ガラスの場合1480～1620nmで利得が得られ、そのΔλは140nmである。すなわち、例1の光増幅ガラスのΔλは石英系ガラスのΔλの3.5倍に達する。

例2～例5の光増幅ガラスのΔλも、石英系ガラスのΔλの約3.5倍であった。

表 1

	例1	例2	例3	例4	例5
Bi_2O_3	65	60	41.85	40	30
B_2O_3	14.5	9.8	10	0	0.2
SiO_2	20.4	30	48	59.8	69.4
CeO_2	0.1	0.2	0.15	0.2	0.4
Er	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
T_R	-	-	418	420	450
$\Delta\lambda$	140	138	135	138	135

表 2 および表 3 に示される例 6 ～例 1 5 は、本発明の光増幅ガラスの第 2 の好ましい態様の例である。例 6 ～例 1 0 は、より好ましい態様 2 A の例である。例 1 1 ～例 1 5 は、より好ましい態様 2 B の例である。図 2 は、例 6 および例 1 1 の光増幅ガラス中の Er^{3+} イオンの上準位 $^4 I_{13/2}$ 準位から下準位 $^4 I_{15/2}$ 準位への発光における発光強度、および従来から知られている石英系ガラス（Er 添加石英系ガラス）中の Er^{3+} イオンの同様の発光における発光強度の波長依存性を比較したものである。発光強度の単位は任意単位である。

図 2 において、発光強度が 2.5 以上の場合に光増幅利得が得られることがわかっていてる。例 6 の光増幅ガラスの発光強度ピーク値 I_p は 6.2、例 1 1 の光増幅ガラスの I_p は 5.7 であり、いずれも利得が得られる。一方、石英系ガラスの I_p は 5.4 である。

利得が得られる波長範囲は、例 6 の光増幅ガラスの場合、1480～1580 nm であり、その $\Delta\lambda$ は 100 nm である。例 1 1 の光増幅ガラスの場合 1480～1600 nm で利得が得られ、その $\Delta\lambda$ は 120 nm である。例 6、例 1 1 の光増幅ガラスの $\Delta\lambda$ は、石英系ガラスの $\Delta\lambda$ のそれぞれ 2.5 倍、3 倍に達する。

例 7 ～例 1 0 および例 1 2 ～例 1 5 の光増幅ガラスについても I_p および $\Delta\lambda$ を測定した。測定結果を、例 6 および例 1 1 に対する結果とともに表に示す。例 7 ～例 1 0 の光増幅ガラスの $\Delta\lambda$ は、石英系ガラスの約 2.5 倍、例 1 2 ～例 1

5の光増幅ガラスの $\Delta\lambda$ は、石英系ガラスの約3倍であった。

また、例6～例10の光増幅ガラスの I_p は6.1以上であり、石英系ガラスに比べより大きな利得が得られる。

表2.

	例6	例7	例8	例9	例10
Bi_2O_3	42.6	49.5	65	67	74
B_2O_3	28.5	25	29.5	25	15.8
SiO_2	28.5	5	0	0	0
CeO_2	0.4	0.5	0.5	0.2	0.2
Li_2O	0	0	0	0	3
TiO_2	0	0	0	7.8	7
ZrO_2	0	0	5	0	0
SnO_2	0	20	0	0	0
Er	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
T_g	420	410	380	365	360
I_p	6.2	6.4	6.1	6.2	6.9
$\Delta\lambda$	100	102	103	102	100

表 3

	例11	例12	例13	例14	例15
Bi_2O_3	43	50	31	41	34.6
B_2O_3	56.9	42	60	55	40
SiO_2	0	7.8	8.85	3.8	25
CeO_2	0.1	0.2	0.15	0.2	0.4
Li_2O	0	0	0	0	0
TiO_2	0	0	0	0	0
ZrO_2	0	0	0	0	0
SnO_2	0	0	0	0	0
Er	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
T_g	420	405	435	425	430
I_p	5.7	5.3	5.1	5.2	5.7
$\Delta\lambda$	120	121	125	123	120

表4および表5に示される例16～例27は、本発明の光増幅ガラスの第3の好ましい態様の例である。図3は、例16の光増幅ガラス中の Er^{3+} イオンの上準位 $^4I_{13/2}$ 準位から下準位 $^4I_{15/2}$ 準位への発光における発光強度、および従来から知られている石英系ガラス（Er添加石英系ガラス）中の Er^{3+} イオンの同様の発光における発光強度の波長依存性を比較したものである。発光強度の単位は任意単位である。

図3において、発光強度が2.7以上の場合に利得が得られることがわかっている。利得が得られる波長範囲は、例16の光増幅ガラスの場合、1486～1604 nmであり、その $\Delta\lambda$ は118 nmである。この $\Delta\lambda$ は石英系ガラスの $\Delta\lambda$ の約3倍に達する。

例17～例27の光増幅ガラスについても $\Delta\lambda$ を測定した。測定結果を表に示す。いずれの $\Delta\lambda$ も石英系ガラスの約3倍である。

表 4

	例16	例17	例18	例19	例20	例21
Bi_2O_3	42.8	44.8	54.8	34.8	44.8	62.8
B_2O_3	27	50	27	27	0	16
SiO_2	13	0	0	15	50	4
CeO_2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
WO_3	0	0	4	10	5	0
TeO_2	17	5	14	13	0	17
Ga_2O_3	0	0	0	0	0	0
Er	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
T_g	420	415	390	450	435	360
$\Delta\lambda$	118	121	120	119	115	116

表 5

	例22	例23	例24	例25	例26	例27
Bi_2O_3	42.8	44.8	54.8	34.8	44.8	62.8
B_2O_3	27	50	27	27	0	16
SiO_2	13	0	0	15	35	4
CeO_2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
WO_3	0	0	4	10	5	0
TeO_2	0	0	10	0	0	7
Ga_2O_3	17	5	4	13	15	10
Er	2.0	0.4	0.4	0.4	3.0	0.4
T_g	413	420	395	450	430	362
$\Delta\lambda$	125	120	119	119	128	115
D	Δ	-	-	-	-	-

表 6 に示される例 28～例 31 は、本発明の光増幅ガラスの第 4 の好ましい態様の例である。図 4 は、例 30 の光増幅ガラス中の Er^{3+} イオンの上準位⁴ $I_{13/2}$ 準位から下準位⁴ $I_{15/2}$ 準位への発光における発光強度、および従来から知られ

ている石英系ガラス（Er 添加石英系ガラス）中の Er^{3+} イオンの同様の発光における発光強度の波長依存性を比較したものである。発光強度の単位は任意単位である。

図4において、発光強度が2.7以上の場合に利得が得られることがわかっている。利得が得られる波長範囲は、例30の光増幅ガラスの場合1487～1610 nmであり、その $\Delta\lambda$ は123 nmである。これは石英系ガラスの $\Delta\lambda$ の約3倍である。

例28、例29、例31の $\Delta\lambda$ も表に示すが、いずれも石英系ガラスの $\Delta\lambda$ の約3倍である。

また、例28～例31の光増幅ガラスは、ファイバ加工時における結晶の析出が認められずファイバ成形性に優れている。第4の好ましい態様には属さない前掲の例22の光増幅ガラスは、ファイバ加工時に結晶の析出が若干認められた。

表6

	例28	例29	例30	例31
Bi_2O_3	42.8	44.7	42.8	54.8
B_2O_3	27	0	27	24
SiO_2	13	30	6	0
CeO_2	0.2	0.2	0.2	0.2
WO_3	0	5	0	4
TeO_2	0	0	17	14
Ga_2O_3	10	15	0	0
Al_2O_3	7	5.1	7	3
Er	2.0	3.0	0.4	0.4
T_g	414	428	422	391
$\Delta\lambda$	123	125	116	118
D	○	○	○	○

表7および表8に本発明の光増幅媒体の例を示す。

表の Bi_2O_3 からErまでの欄に示した組成のコア用ガラスとクラッド用ガ

ラスを作製した。Bi₂O₃からAl₂O₃までの欄はモル%表示、Erについては外掛けの重量%で表示した添加量である。

これらのガラスについてガラス転移点T_gを示差熱分析(DTA)により測定した。結果を表のT_gの欄に示す(単位:℃)。なお、*を付したものは組成から計算によって求めた推定値である。

また、これらコア用ガラス、クラッド用ガラスの波長1.55μmの波長の光に対する屈折率をエリプソメータにより測定した。結果を表のn₁、n₂の欄に、(n₁ - n₂) / n₁の値をΔn / nの欄に、それぞれ示す。なお、*を付したものは組成から計算によって求めた推定値である。

例32～例34については、コア用ガラスおよびクラッド用ガラスからコア／クラッド構造を有するプリフォームを作製し、このプリフォームをもとに525℃でファイバ加工を行いガラスファイバを作製した。表7の直径の欄に、コアガラスおよびクラッドガラスの直径を示す(単位:μm)。

例32については、さらに前記ガラスファイバに、UV硬化性アクリル樹脂をコーティングし、UV照射して直径250μmの樹脂コートガラスファイバを作製した。樹脂の厚さは62.5μmである。また、樹脂のヤング率は1130MPaである

長さが6cmの前記樹脂コートガラスファイバを準備し、1.50～1.59μmの波長の光(信号光:0.001mW)と波長975nmの励起レーザー光(50mW)を光合波器で合成した光をこの樹脂コートガラスファイバに入射した。樹脂コートガラスファイバを出た信号光の強度I_{out}と入射信号光の強度I_{in}とから、この樹脂コートガラスファイバについて次式で定義される利得G(単位:dB)を算出した。

$$G = 10 \times \log_{10} (I_{out} / I_{in})$$

波長1.50、1.53、1.56、1.59μmの波長の光に対する前記Gはそれぞれ、10、16、14、9であった。すなわち、1.50～1.59μmの波長範囲で利得が得られることが確認され、利得が得られる波長幅が0.09μm以上(90nm以上)であることがわかった。

例35～37は、光増幅ガラスファイバとして適切な、コア用ガラスとクラッ

ド用ガラスの組合せの例である。すなわち、例35～例37においては、 $\Delta n/n$ に関する前記関係が満たされるだけでなく、熱膨張係数の整合も図られている。

なお、1.45～1.64 μm の波長の光に対し前記Gが正である波長幅は40 nm以上であることが好ましい。40 nm未満ではWDMにおけるチャンネル数が小さくなりすぎるおそれがある。前記波長幅は、より好ましくは50 nm以上、さらに好ましくは60 nm以上、特に好ましくは80 nm以上、最も好ましくは90 nm以上である。

表7

	例32		例33		例34	
	コア	クラッド	コア	クラッド	コア	クラッド
Bi_2O_3	42.8	42.8	44.7	42.7	42.7	42.7
B_2O_3	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5
SiO_2	14.3	14.3	19.2	21.2	14.2	14.2
CeO_2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.3
Al_2O_3	7.1	10.6	0	0	7.2	14.3
Ga_2O_3	7.1	3.6	7.2	7.2	7.2	0
Er	0.6	0	1.5	0	0.06	0
直径	2.5	125	3.5	124	7.0	125
T_R	420	420	413*	414	421*	422
屈折率	2.03	2.02	2.03*	2.02	2.03*	2.01
$\Delta n/n$	0.0049		0.0049		0.0099	

表 8

	例35		例36		例37	
	コア	クラッド	コア	クラッド	コア	クラッド
Bi_2O_3	59.95	59.95	44.7	42.7	42.7	42.7
B_2O_3	20	20	0	0	26.5	28.5
SiO_2	18	20	55.1	57.1	21.5	21.4
CeO_2	0.05	0.05	0.2	0.2	0.1	0.2
Ga_2O_3	2	0	0	0	0	0
TeO_2	0	0	0	0	9.2	7.2
Er	0.005	0	0.1	0	0.5	0
T_g	361	362*	453	455*	402	402*
屈折率	2.11*	2.10*	2.02*	2.00*	2.04*	2.03*
$\Delta n/n$	0.0047		0.0099		0.0049	

例32の光増幅ファイバを用いた光増幅器を作製した。強度100mW、波長0.98 μm の励起光と強度1mW、波長1.50～1.59 μm の信号光とを入射したところ、出力・信号光の強度は10mW以上であった。

また、例32の光増幅ファイバを用いたレーザー装置を作製し、狭帯域バンドパスフィルタの透過域を1.50～1.59 μm の範囲で変化させレーザー発振実験を行った。強度100mW、波長0.98 μm の励起光を入射したところ、1.50～1.59 μm という広い波長範囲でレーザー発振が確認された。

産業上の利用の可能性

以上に説明したように、本発明の光増幅ガラスにより、より広帯域の光増幅が可能になり、波長多重光通信方式による大容量の情報伝送が可能になる。

また、光増幅のための励起光として強度の大きいレーザー光を使用しても熱的な損傷が起りにくい。

さらに、ファイバ加工、等の成形の際に結晶析出が起りにくい光増幅ガラスが得られ、ファイバ加工、等の成形が容易になる。

また、本発明により、1.45～1.64 μm の波長域で広帯域利得が得られ、

また励起光による熱的損傷が起りにくい光増幅媒体が得られる。また、破壊強度の高い樹脂コート光増幅媒体が得られる。この光増幅媒体を用いたWDM対応光増幅器により、WDMにおける波長多重チャンネル数を増加できる。また、この光増幅媒体を用いたレーザー装置により、 $1.50 \sim 1.59 \mu\text{m}$ という広い波長範囲でレーザー発振が可能になる。

請 求 の 範 囲

1. マトリクスガラスに0.01重量%以上10重量%以下のErを添加した光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3	20～80、
B_2O_3	0～74.89、
SiO_2	0～79.99、
CeO_2	0.01～10、
Li_2O	0～50、
TiO_2	0～50、
ZrO_2	0～50、
SnO_2	0～50、
WO_3	0～30、
TeO_2	0～30、
Ga_2O_3	0～30、
Al_2O_3	0～10、

からなり、かつ、該マトリクスガラスが B_2O_3 および SiO_2 の内の少なくともいずれか一方を含有することを特徴とする光増幅ガラス。

2. 前記マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3	20～70、
B_2O_3	0～14.99、
SiO_2	15～79.99、
CeO_2	0.01～10、

からなる請求項1に記載の光増幅ガラス。

3. 前記マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3	30～80、
B_2O_3	15～69、
SiO_2	0～50、
CeO_2	0.01～10、
Li_2O	0～50、

TiO_2 0～50、

ZrO_2 0～50、

SnO_2 0～50、

からなり、前記マトリクスガラスにおける SiO_2 、 Li_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 および SnO_2 の含有量の合計が0モル%以上50モル%以下である請求項1に記載の光増幅ガラス。

4. 前記マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3 25～70、

B_2O_3 0～74.89、

SiO_2 0～74.89、

CeO_2 0.01～10、

WO_3 0～30、

TeO_2 0～30、

Ga_2O_3 0～30、

からなり、前記マトリクスガラスにおいて、 B_2O_3 および SiO_2 の含有量の合計が5モル%以上74.89モル%以下、かつ、 WO_3 、 TeO_2 および Ga_2O_3 の含有量の合計が0.1モル%以上30モル%以下である請求項1に記載の光増幅ガラス。

5. 前記マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3 25～70、

B_2O_3 0～74.79、

SiO_2 0～74.79、

CeO_2 0.01～10、

WO_3 0～30、

TeO_2 0～30、

Ga_2O_3 0～30、

Al_2O_3 0.1～10、

からなり、前記マトリクスガラスにおいて、 B_2O_3 および SiO_2 の含有量の合計が5モル%以上74.79モル%以下、かつ、 WO_3 、 TeO_2 および Ga

O_3 の含有量の合計が 0.1 モル%以上 30 モル%以下である請求項 1 に記載の光増幅ガラス。

6. コアガラスとクラッドガラスからなり、波長 $1.55 \mu\text{m}$ の光に対する該コアガラスと該クラッドガラスのそれぞれの屈折率 n_1 、 n_2 の間に、

$$0.0005 \leq (n_1 - n_2) / n_1 \leq 0.1,$$

の関係が成り立っている光増幅媒体であって、

コアガラスが、マトリクスガラスに Er が 0.01 重量%以上 10 重量%以下の範囲で添加されている光増幅ガラスであり、

該マトリクスガラスが、 Bi_2O_3 を 20 モル%以上 80 モル%以下の範囲で含有し、かつ、 B_2O_3 および SiO_2 の内の少なくともいずれか一方を含有し、かつ、 CeO_2 を 0.01 モル%以上 10 モル%以下の範囲で含有することを特徴とする光増幅媒体。

7. 前記コアガラスが請求項 1～5 のいずれかに記載の光増幅ガラスであることを特徴とする請求項 6 に記載の光増幅媒体。

8. 前記クラッドガラスが Bi_2O_3 を 20 モル%以上 80 モル%以下の範囲で含有し、かつ、該クラッドガラスが B_2O_3 および SiO_2 の内の少なくともいずれか一方を含有することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の光増幅媒体。

9. 前記クラッドガラスが CeO_2 を 0.01 モル%以上 10 モル%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項 8 に記載の光増幅媒体。

10. 前記クラッドガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi_2O_3 20～80、

B_2O_3 0～74.89、

SiO_2 0～79.99、

CeO_2 0.01～10、

Li_2O 0～50、

TiO_2 0～50、

ZrO_2 0～50、

SnO_2 0～50、

WO_3 0～30、

TeO_2 0～30、

Ga_2O_3 0～30、

Al_2O_3 0～30、

からなることを特徴とする請求項8に記載の光増幅媒体。

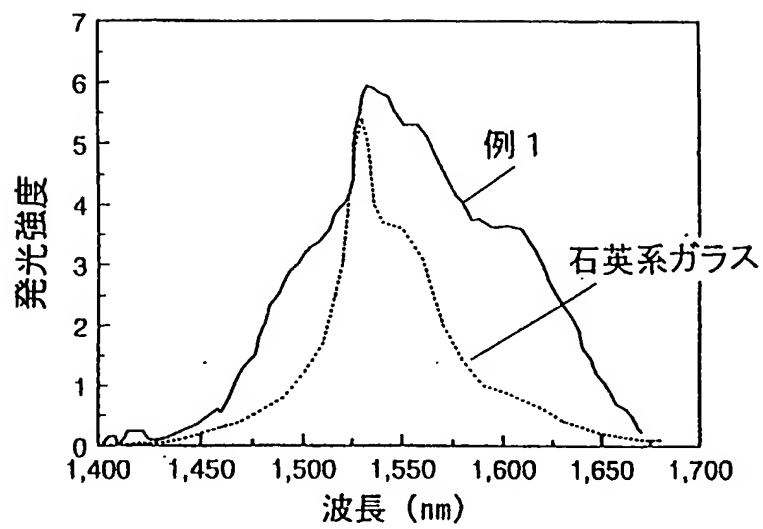
11. 前記クラッドガラスにおける B_2O_3 および SiO_2 の含有量の合計が5モル%以上74.79モル%以下であることを特徴とする請求項10に記載の光増幅媒体。

12. 前記クラッドガラスが Ga_2O_3 および Al_2O_3 の内の少なくとも一方を含有し、それらの含有量の合計が0.1モル%以上30モル%以下であることを特徴とする請求項10または11に記載の光増幅媒体。

13. 請求項6～12のいずれかに記載の光増幅媒体を樹脂により被覆したことを特徴とする樹脂コート光増幅媒体。

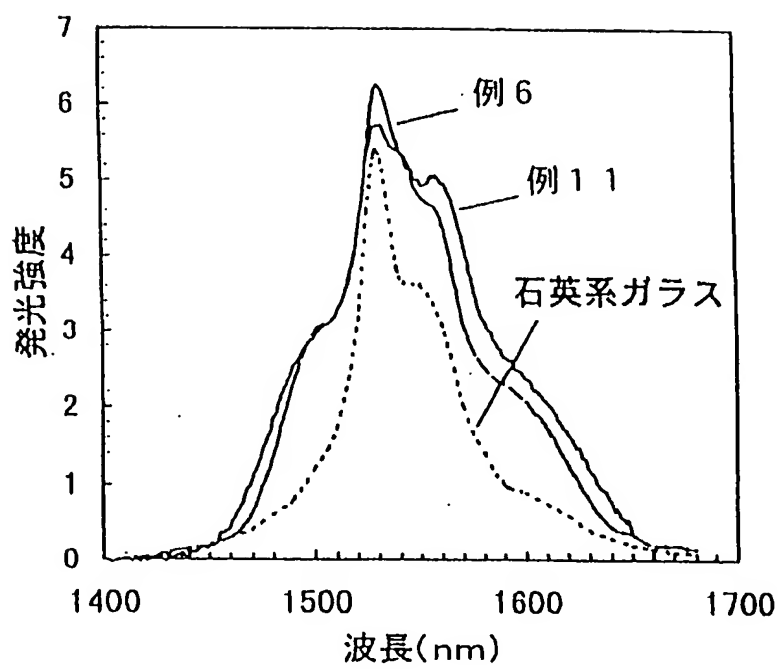
1 / 7

図 1



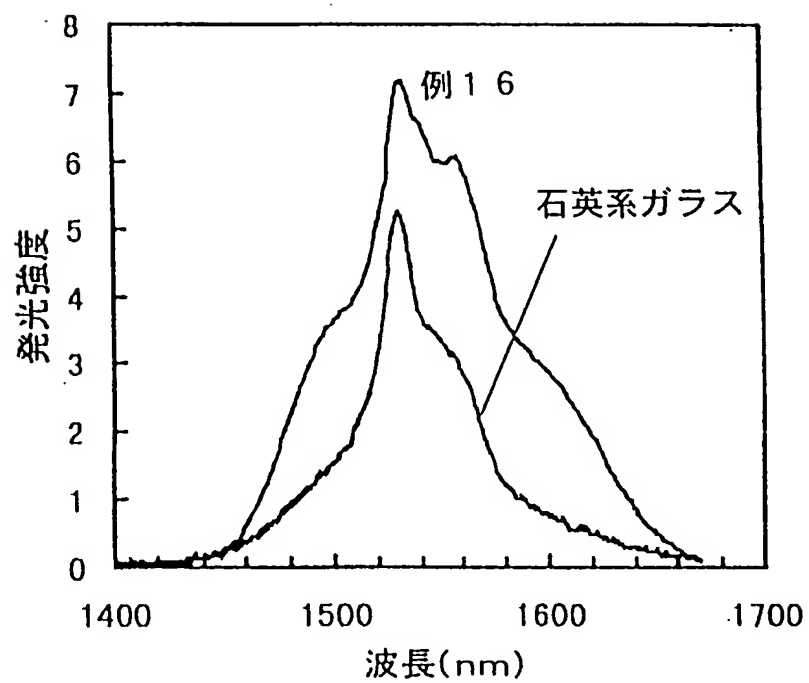
2 / 7

図 2



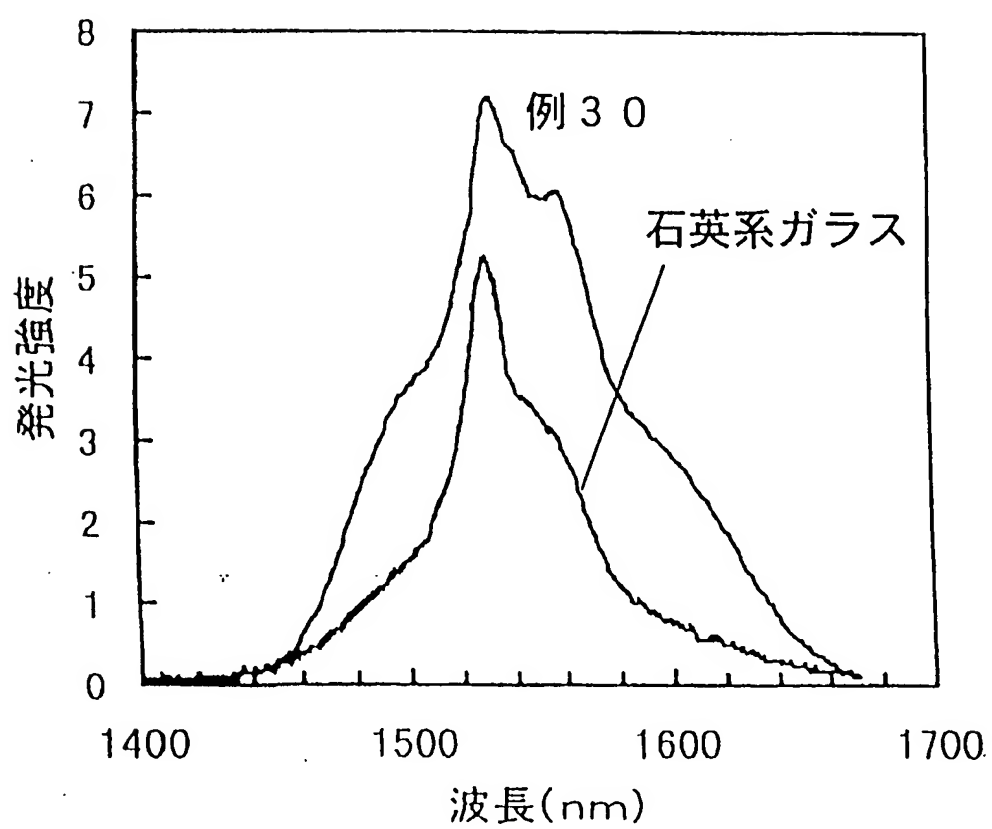
3 / 7

図 3



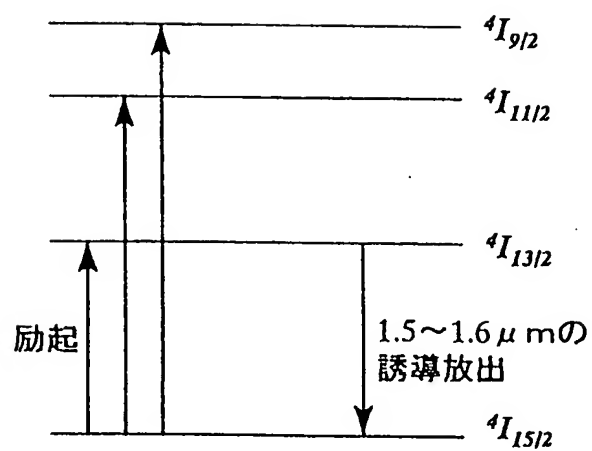
4 / 7

図 4



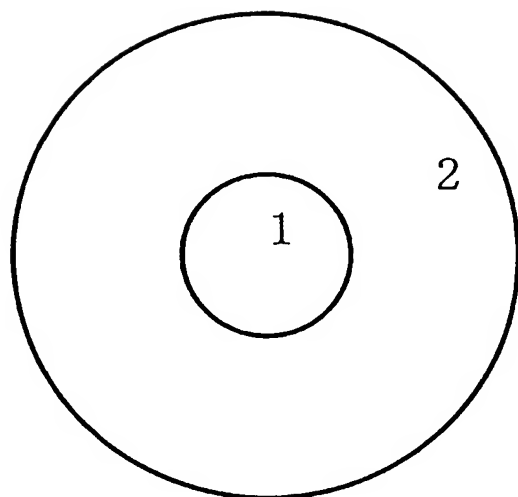
5 / 7

図 5



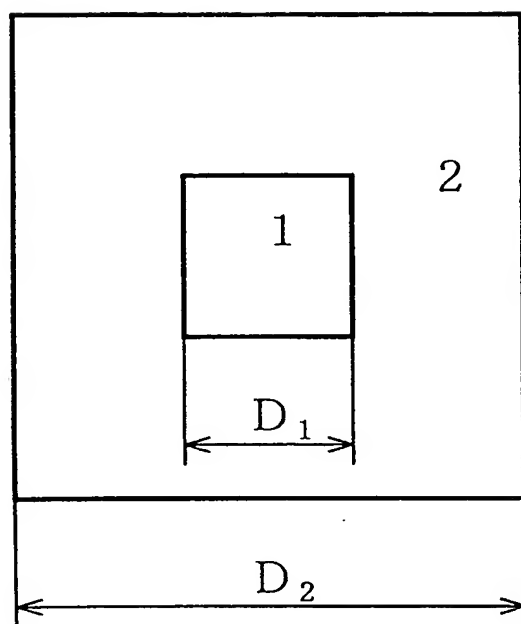
6 / 7

☒ 6



7 / 7

図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C03C4/12 C03C3/095, 3/068, 3/062, 3/155, 3/15, 3/12 H01S3/17 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C03C 3/00-4/20 C03C13/04 G02B6/00 G02F 1/35 H01S3/17 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L(ER OR ERBIUM?) AND (BI OR BISMUTH?) AND AMPLIFI? JICST(JOIS) (KW: LIGHT AMPLIFIER + KW: OPTICAL WAVEGUIDE + KW: FIBER LASER + KW: OPTICAL FIBER + KW: OPTICAL TRANSMISSION + KW: OPTICAL COMMUNICATION) * KW: BISMUTH		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 11-236245, A (Central Glass Co., Ltd.), 31 August, 1999 (31.08.99), Par. Nos. [0003], [0007]-[0009], [0021], [0023] (Family: none)	1-7, 13
A	JP, 08-110535, A (Nippon Telephone & Telegraph Corporation), 30 April, 1996 (30.04.96), Par. Nos. [0002]-[0008] (Family: none)	1-13
A	JP, 03-218945, A (Kokusai Denshin Denwa Co., Ltd. (KDD)), 26 September, 1991 (26.09.91), Claim 3 (Family: none)	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 08 December, 1999 (08.12.99)		Date of mailing of the international search report 21 December, 1999 (21.12.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05764

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C03C4/12
 C03C3/095, 3/068, 3/062, 3/155, 3/15, 3/12
 H01S3/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C03C 3/00-4/20
 C03C13/04 G02B6/00
 G02F 1/35 H01S3/17

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (ER OR ERBIUM?) AND (BI OR BISMUTH?) AND AMPLIFI?
 JICSTファイル (JOIS)
 (KW: 光増幅器+KW: 光導波路+KW: ファイバレーザ+KW: 光ファイバ+KW: 光伝搬+KW: 光通信)*KW: ビスマス

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P, 11-236245, A (セントラル硝子株式会社) 31. 8月. 1999 (31. 08. 99) 【0003】、【0007】-【0009】、【0021】、 【0023】段落 (ファミリーなし)	1-7, 13
A	J P, 08-110535, A (日本電信電話株式会社) 30. 4月. 1996 (30. 04. 96) 【0002】-【0008】段落 (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 03-218945, A (国際電信電話株式会社) 26. 9月. 1991 (26. 09. 91) 請求項3 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬良 聡機

印

4G

9635

電話番号 03-3581-1101 内線 3416